

Высокотемпературная переработка алюминатных спеков совместно с бокситами Среднего Тимана в цикле Байера

Л.И.Чайкин, И.В.Логинова, А.А.Шопперт

УрФУ, г. Екатеринбург

Использование комбинированных способов переработки бокситов на глинозем, является наиболее перспективным направлением для извлечения алюминия из сырья невысокого качества [1,2,3,4]. Одним из таких способов является Байер – спекание параллельный вариант. По этой технологии перерабатываются бокситы на уральских заводах ОАО «РУСАЛ-УАЗ» и ОАО «РУСАЛ-БАЗ».

Важным направлением усовершенствования технологии производства глинозема по параллельному варианту Байер-спекание, является вопрос выщелачивания алюминатных спеков. Изучение процесса выщелачивания бокситовых спеков направлено на изыскание возможности сокращения потерь глинозема и щелочи с красным шламом, которые зависят от степени разложения двухкальцевого силиката и силиката натрия при обработке спека водой или слабощелочным раствором.

Целью данной работы является изучение поведения бокситов Среднего Тимана (СТБР) при переработки их по существующей технологии автоклавного выщелачивания на уральских заводах по способу Байер-спекание (параллельный вариант) и сравнение их поведения при аналогичных условиях выщелачивания бокситов концентрированными щелочно-алюминатными растворами совместно со спеками бокситовых шихт. Кроме того, изучение поведения боксита СТБР при автоклавном выщелачивании его совместно с пылью электрофильтров. Показано влияния высокой температуры на качественные характеристики полученных красных шламов и количественные характеристики извлечения глинозема в раствор, а также показана возможность

снижения концентрации оборотного раствора по Na_2O_k и времени выщелачивания.

Ранее были проведены исследования в данной области [9,13], которые были направлены на изучение процесса выщелачивания спека в экстремальных условиях: температура выщелачивания 225°C , содержание в алюминатном растворе Na_2O_k от 30 до 300г/дм^3 , каустический модуль раствора 1,6 и 3,2 ед, при экспозиции от 30 до 240 мин. Было установлено, что извлечение глинозема из двух- и трехкомпонентных спеков при выщелачивании концентрированными щелочно-алюминатными растворами выше на 6-8% по сравнению с показателями выщелачивания их слабо концентрированными растворами. Полученные данные позволили прийти к выводу о возможности совместного автоклавного выщелачивания спеков и бокситов в параллельном варианте цикла Байер-спекание. В связи с чем была проведена серия экспериментов по совместному выщелачиванию бокситов СУБР и спеков, перерабатываемых на Уральском и Богословском алюминиевых заводах. На основании полученных данных были проведены опытно-промышленные испытания на Богословском алюминиевом заводе. Получен положительный экономический эффект.

С 1996 года введено в промышленную эксплуатацию ряд месторождений бокситов Среднего Тимана, под общим названием Средне Тиманский бокситовый рудник. По своим технологическим характеристикам бокситы являются сырьем невысокого качества: байровские-ГБ-б ($\mu_{\text{Si}}=8,64$) (средневзвешенное качество по всем месторождениям); спекательные -ГБ-с ($\mu_{\text{Si}}=4,40$) (средневзвешенное качество по всем месторождениям) [1]. Бокситы Среднего Тимана относятся к шамозит-гематит-бемитовому типу. Их усредненный состав по данным научного центра РАН Республики Коми, колеблется %: 45,3-53,6 Al_2O_3 ; 2,8-7,0 SiO_2 ; 26,2-35,8 Fe_2O_3 ; 2,6-3,3 TiO_2 ; 0,2-1,2 CaO ; 0,01-0,07 $S_{\text{общ}}$.

С июля 2012 года Уральский алюминиевый завод полностью переведен на переработку бокситов Среднего Тимана. Таким образом, актуальным

является изучение способов выщелачивания бокситов Среднего Тимана, обеспечивающих наиболее полное извлечение глинозема.

Установлено, что спекание бокситовой шихты в трубчатых вращающихся печах на участке спекания уральских заводов приводит к образованию огромного количества пыли. При попадании бокситовой шихты, в виде пульпы во вращающуюся печь спекания, с ней происходят различные физико-химические превращения, и в процессе образования спека образуется большое количество пыли (по практическим данным до 50-60% от загружаемой шихты). Шихта находится в постоянном движении, перемешивается и истирается об футеровку, соответственно, часть продуктов реакций из различных зон печи увлекается отходящими газами и в виде пыли уносится во внепечное пространство, где улавливается системой газоочистки, поэтапно, в зависимости от крупности: 1-пылевая камера, 2-группа циклонов, 3-электрофильтр. Всю пыль вывести из технологии нельзя, так как это нарушит тепловой баланс печи и сильно затруднит движение шихты в зоне сушки. Но пыль электрофильтров является балластом в любом случае. Кратность пылевозврата электрофильтров (количество циклов прохода пыли от электрофильтров до коллектора возврата в печь) самая большая из всех агрегатов системы пылеулавливания (циклоны, пылевая камера), в среднем по системе пылеулавливания равна 3-4 цикла[14], после чего пыль окончательно переходит в спек. При исследовании технологического процесса спекания бокситовых шихт, мы детально рассмотрели данный компонент, пыль электрофильтров (ПЭ). Было установлено, что пыль электрофильтров является дополнительным источником потерь щелочей. При проходе ПЭ, через систему газоочистки, как замечено выше, осуществляет несколько циклов возврата. При этом ПЭ пересыхает и приобретает заряд электрофильтра, что позволяет ей проходить по газопотоку дальше на скруббер мокрой очистки. Благодаря тому, что ПЭ на~50% состоит, по массе, из легко растворимых соединений (экспериментальные данные), то она начинает выщелачиваться в скруббере, во взвешенном состоянии, в водяных парах и, продукты выщелачивания, двигаясь

вместе с парами снизу вверх, удаляются из системы газоочистки в атмосферу, соответственно удаляется и часть щелочей. Большое значение кратности возврата ПЭ приводит также к значительным потерям вторичного тепла. Процент ПЭ от общей массы пылевозврата составляет до 15%. Учитывая эти данные, снижение мощности печи составляет приблизительно 180 кВт/ч[14]. Таким образом, выводя ПЭ из системы газоочистки и перерабатывая ее в цикле Байера, решается сразу несколько технико-экономических задач – улучшение работы печи спекания и возврат щелочи в технологический цикл.

Для проверки высказанных выше предположений, в лаборатории были проведены опыты по выщелачиванию бокситов Тимана с обожжённым известняком (существующая технология), а также с заводским спеком 2- и трехкомпонентной шихты и пылью электрофильтров ветвей спекания УАЗа и БАЗа.

В качестве раствора использовался заводской оборотный раствор Уральского алюминиевого завода следующего химического состава: $\text{Na}_2\text{O}_k = 315,1 \text{ г/дм}^3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 142,1 \text{ г/дм}^3$; $\alpha_k = 3,65$. Температурный диапазон в эксперименте варьировался от 220 до 260°C, с добавлением CaO, дозируемого в количестве 2% от веса боксита, и изменением времени выщелачивания от 30 до 90 мин.

Данные химического анализа согласуются с ранее проведенными экспериментами и полученными в работах[9,13]. Сквозное извлечение в раствор глинозема составило, боксит СТБР+ 2х компонентный спек, в среднем при температуре 232°C - 87,53% , боксит СТБР+ 3х компонентный спек, в среднем при температуре 232°C - 88,51%.

Повышение температуры выщелачивания положительно влияет на переход глинозема в раствор, так при повышении температуры выщелачивания до 240-260°C, извлечение составило с двухкомпонентным спеком, в среднем 88,00%, тоже с трех компонентным 88,18%. Показано, что при повышении температуры выщелачивания можно снизить концентрацию оборотного раствора по Na_2O_k , также можно сократить и время выщелачивания. По

результатам проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что одновременное снижение концентрации реагента и поднятие температуры процесса приводит к положительным результатам. Снижение времени выщелачивания при прочих равных условиях, также положительно влияет на извлечение Al_2O_3 в раствор.

Более низкое содержание Na_2O в пробах красных шламов, полученных при совместном выщелачивании боксита СТБР и спеков 2 и 3-х компонентных шихт свидетельствует о снижении потерь щелочи, за счет образования алюмо-железистых железистых гидрогранатов.

Пробы шламов, полученные после совместного выщелачивания боксит СТБР + пыль электрофильтров + CaO – по сравнению с экспериментами СТБР+спек, несколько хуже, что указывает на отличающийся вещественный состав ПЭ и спеков. Однако, совместное выщелачивание боксита СТБР+спек+ПЭ, показало результаты не хуже, чем при совместном выщелачивании боксита СТБР+спек.

В дальнейшем, полученные красные шламы анализировали с применением различных физико-химических методов анализа, в частности, при помощи ИК-спектроскопии и ДТА. Исследования в данном направлении показало положительное влияние дополнительной навески оксида кальция при совместного выщелачивания бокситов Тимана и 3х-компонетных спеков Богословского алюминиевого завода. Как показано выше, в основу экспериментов положены исследования [9,13] и подтверждена закономерность выщелачивания алюминатных спеков в концентрированных щелочно-алюминатных растворах. При этом кальций, находящийся в спеке в виде двухкальциевого силиката, в процессе совместного выщелачивания бокситов по способу Байера, по суммарному действию явится аналогом каустической извести и не будет балластом. Объясняется это тем, что в условиях автоклавного выщелачивания в концентрированных щелочно-алюминатных растворах из компонентов спека образуются малоглиноземистые соединения кремния типа алюмо-железистых гидрогранатов с изоморфным замещением

Al^{3+} на Fe^{3+} . Примерный химический состав этих соединений отвечает формуле: $3\text{CaO}(0,7\text{Al}_2\text{O}_3+0,3\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{SiO}_2n\text{H}_2\text{O}$. Наличие этих соединений в пробах красного шлама, объясняется переходом в концентрированный раствор из спека активных компонентов Fe^{3+} с Ca^{2+} .

Анализируя данные качественных методов исследования в соответствии со справочной литературой [6,10,11,12], мы пришли к выводу, что термическое разложение образцов, а также деформационные и валентные колебания химических связей соединений входящих в состав красных шламов, подтверждают присутствие в шламах минеральных соединений типа алюмо-железистых гидрогранатов (АЖГГ). Таким образом, подтвердились все выведенные ранее определения.

Установлено, что при совместной переработке в цикле Байера спеков УАЗ, БАЗ и ПЭ совместно с бокситом месторождений среднего Тимана (СТБР), получены положительные результаты по извлечению глинозема в раствор. Показано, положительное воздействие высоких температур на качественные характеристики процесса совместного выщелачивания бокситов Тимана+спека и боксит Тимана + ПЭ. Подтвержден переход дополнительного глинозема и щелочи в раствор при совместном выщелачивании, при прочих равных условиях. Пыль электрофильтров можно использовать, как дополнительный компонент при совместном выщелачивании с бокситом.

Убрав из системы пылевозврата пыль электрофильтров, можно снизить нагрузку на электрофильтр и увеличить КПД печи спекания. Снизятся тепловые потери, газораспределительные решетки скрубберов мокрой очистки не будут зарастать содовым кеком, не создавая, тем самым, затруднений при удалении отходящих газов. Утилизация пыли в ветви Байера позволит сэкономить некоторое количество кальцинированной соды, которая расходуется на компенсацию потерь щелочи в общем цикле производства.

Подтверждена возможность использования пониженных концентраций щелочно-алюминатных растворов при высоких температурах при совместном выщелачивании, а также возможность снижения времени выщелачивания.

Выводы:

1. Бокситы Среднего Тимана, можно использовать для совместного выщелачивания с продуктами и полупродуктами ветви спекания Уральских заводов.
2. Высокотемпературное выщелачивание, можно применять в параллельном варианте Байер-спекание для совместного выщелачивания бокситов и бокситовых спеков.
3. Упрощение технологической линии, указывает на реальную возможность снижения себестоимости продукции.

Литература

1. О проекте глиноземно-алюминиевого комплекса в Республике Коми на базе переработки бокситов Среднего Тимана. / В.А. Бронева [и др.] // Цветные металлы. 2001. №12. С. 74-79.
2. Логинова И.В. Аппаратурно-технологические схемы в производстве глинозема: учебное пособие/2-е издание испр. / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков //Екатеринбург: УРФУ, 2012. 233с.
3. Минцис М.Я., Производство глинозема: учебно-производственное издание. / М.Я. Минцис, И.В. Николаев, Г.А. Сиразутдинов Новосибирск: Наука, 2012. 252с.
4. GuSongqing. Improvements of the processes to produce alumina from chinesediasporic bauxite / SongqingGu, Zhonglin Yin, Zhimin Yang, Wei He // Light Metals, 2003. P.153-158.
5. Новые технологии в металлургии алюминия ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ». / В.А. Лебедев[и др.] // г.Екатеринбург. Научно-практическая конференция «Алюминий урала-2005». 2005.С 1-6.
6. Окислы железа в производстве глинозема. / Л.П.Ни [и др.]. Наука Алма-Ата.1971. С.98-117.

7. Yang qiaofang. Investigation of new digesting technology of diaspore / qiaofang Yang, qingjie Zhao, lijuan Qi // Light Metals, 2003. P.159-166.
8. Suss A.G. Tube digesters: protection of heating surfaces and scale removal / A.G. Suss, I.V. Paromova, T.N. Gabrielyan, S.S. Snurnitsyna, A.V. Panov, I.V. Lukyaov // Light Metals, 2004. P.137-142.
9. Совместное выщелачивание бокситов и спеков. / И.В. Логинова [и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1986. №4. С.43-48.
10. Ни Л.П. Производство глинозема: справочное издание. / Л.П.Ни, В.Л. Райзман, О.Б. Халяпина. Алма-Аты: Институт металлургии и обогащения, 1998. 356с.
11. Бенеславский С.И. Минералогия бокситов. / С.И. Бенеславский. «Недра». 1974. С.168, 50-53.
12. Термический анализ минералов и горных пород. / В.Л. Иванов [и др.]. Л., «Недра», 1974, 399с, 127-133с.
13. К вопросу о повышении эффективности выщелачивания спеков. / И.В. Логинова [и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1986. №5. С.39-42.
14. Ходоров Е.И. Техника спекания шихт глиноземной промышленности. / Е.И.Ходоров, Н.С. Шморгуненко. М.: Металлургия, 1978. 320с.

УДК 669.712

Роль соединений кальция в процессе обескремнивания алюминатных растворов

С.А.Абакумов¹, С.А.Бибанаева², Н.А.Сабирзянов², В.Н.Корюков¹

¹УрФУ, г. Екатеринбург

²ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург

В настоящее время оксид кальция является одной из наиболее эффективных обескремнивающих добавок, используемых в производстве